

University of Groningen

Rheokinetics

Cioffi, Mario

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2002

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Cioffi, M. (2002). *Rheokinetics*. [Thesis fully internal (DIV), Groningen]. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING (Dutch summary)

De kinetiek van polymerisatieprocessen wordt met calorimetrische of spectrometrische technieken bestudeerd. Een gemeenschappelijk aspect van deze traditionele technieken is dat het monster geen afschuiving ondervindt gedurende de kinetische metingen. Daardoor is het niet mogelijk met deze technieken om de invloed van stroming op de kinetiek van polymerisatie te onderzoeken.

Reokinetiek is een alternatieve benadering in de studie van de polymerisatie kinetiek.

Reokinetiek is gebaseerd op het meten van reologische eigenschappen, in het bijzonder van de viscositeit, *gedurende* de polymerisatie. In tegenstelling tot de calorimetrische en spectrometrische technieken *moet* de meting van reologische eigenschappen in de aanwezigheid van stroming worden verricht. Daarom is het door middel van reokinetiek mogelijk om te bestuderen hoe de toename van viscositeit wordt beïnvloed door de afschuifsnellheid.

Een reokinetische analyse is dan ook van groot belang voor de ontwerper van polymerisatiereactoren; het geeft namelijk aan hoe de toename van de viscositeit wordt beïnvloed door de experimentele condities, in het bijzonder de afschuifsnellheid. Bovendien kan de reokinetische benadering extra informatie geven over de kinetiek van een plaatsvindende polymerisatie.

In dit proefschrift wordt een reokinetische analyse van vrije radicaalpolymerisatie in bulk gegeven. Vrije radicaalpolymerisaties in bulk worden gewoonlijk gekenmerkt door een bijzonder auto-acceleratiefenomeen dat Trommsdorff effect wordt genoemd. Deze auto-acceleratie vindt bij redelijk hoge conversie (>50%) plaats en wordt veroorzaakt door een diffusielimitering die de terminatie stap belemmert. Zoals beschreven in hoofdstuk 2 van dit proefschrift resulteert dit in een toename van de polymerisatiesnellheid.

Vanwege het Trommsdorff effect wordt tijdens de reactie een aanzienlijke hoeveelheid hitte geproduceerd, met name wanneer de viscositeit relatief

hoog is en stof- en warmte-overdracht beperkt zijn. Dit leidt tot “hot spots” in de vloeistof die aan het polymeriseren is, hetgeen zeer polydisperse eindproducten oplevert, of zelfs een uit de hand lopende reactie en explosie van de reactor. Daarom is het Trommsdorff effect zeer ongewenst in industriële toepassingen omdat het leidt tot problematische procesbeheersing.

In dit proefschrift is de invloed van afschuifsnelheid, temperatuur en initiatorconcentratie op het Trommsdorff effect bestudeerd door middel van een reekinetische benadering gebruik makend van twee kegel-en-plaat reometers.

Polymerisatie bij een hogere afschuifsnelheid resulteert in een afname van het Trommsdorff effect. Gebleken is dat een afschuifsnelheid van rond 100 s^{-1} genoeg is om het Trommsdorff effect te elimineren.

Dit opmerkelijke experimentele resultaat kan worden verklaard door het feit dat de snelheidsgradiënt de polymeerketens oriënteert en uitrekt. Dit leidt tot meer “orde” in de polymerisatie systeem. Hierdoor wordt de diffusielimitering van de beweging van de moleculen verminderd en daarmee ook het Trommsdorff effect.

Het Trommsdorff effect neemt aanvankelijk toe met de toename van de initiatorconcentratie omdat een hele lage initiatorconcentratie resulteert in een hele trage polymerisatie. Als de initiatorconcentratie echter een bepaalde waarde overschrijdt, neemt het Trommsdorff effect af; immers een hogere initiatorconcentratie resulteert in een lager gemiddeld molecuulgewicht van het verkregen polymeer. Dit betekent kortere ketens en daardoor een geringere diffusielimitering. Dit gebeurt inderdaad bij de polymerisatie van *n*-butylmethacrylaat, een resultaat dat echter, in overeenstemming met de betreffende literatuur, als algemeen geldig kan worden beschouwd.

Een toename van de temperatuur resulteert in een hoger Trommsdorff effect bij de polymerisatie van *n*-butylmethacrylaat. Dit kan niet worden generaliseerd voor alle monomeren. In feite kan de temperatuur de

propagatie- en terminatie-stappen op verschillende manieren beïnvloeden, afhankelijk van de activeringsenergieën.

Ook de toename van de normaalspanning gedurende de polymerisatie van *n*-butylmethacrylaat is gemeten. De normaalspanning begint significant toe te nemen wanneer het Trommsdorff effect plaatsvindt. Dat wil zeggen, als de conversie hoog genoeg is om verknopingen en diffusie beperkingen te laten ontstaan, loopt ook de normaalspanning in afschuifstroming op.

Bovendien zijn de trends in viscositeit en normaalspanningen in overeenstemming met elkaar.

Derhalve bevestigen de reokinetische metingen van de normaalspanning de viscositeitsmetingen en tonen ze nogmaals aan dat reokinetiek een uiterst nuttig middel is voor de studie van de kinetiek van polymerisatieprocessen.

De meest opvallende eigenschap van kegel-en-plaat reometers is dat zij een homogene afschuifsnelheid in het gehele monster veroorzaken. Daarom zijn zij bijzonder geschikt om de invloed van de afschuifsnelheid op elke relevante parameter die het polymerisatieproces kenmerkt te bestuderen. Echter, een stromingspatroon met homogene afschuifsnelheid treed niet op in industriële toepassingen: polymerisatiereactoren op grote schaal hebben altijd zeer complexe stromingspatronen. Daarom is het nodig om de reokinetische resultaten, verkregen met kegel-en-plaat reometers, op te schalen.

Om hiermee een begin te maken is in dit proefschrift gebruikt gemaakt van een “*helical barrel rheometer*”. Dit apparaat is geometrisch gelijk aan een enkelschroef extruder en heeft een complex stromingspatroon dat overeenkomst vertoont met die welke in reactieve extrusie-processen optreedt. Het reokinetische onderzoek dat is uitgevoerd met de *helical barrel rheometer* bevestigt de resultaten die zijn verkregen met de kegel-en-plaat reometers. In het bijzonder het Trommsdorff effect werd gereduceerd wanneer de polymerisatie bij een hogere *gemiddelde* afschuifsnelheid wordt verricht.

Ook de thermodynamica van de bulk-vrije radicaalpolymerisatie is bestudeerd door middel van een reokinetische benadering. Algemeen wordt

aangenomen dat er geen thermodynamische beperkingen zijn die onder normale omstandigheden de polymerisatie hinderen. Toch wordt er binnen een beperkte reactie tijd geen 100% conversie bereikt. Dit wordt toegeschreven aan de kinetische beperkingen die ontstaan als er nog weinig monomeer overblijft.

De in de literatuur beschikbare gegevens met betrekking tot thermodynamica zijn echter verkregen door niet-reokinetische experimenten, dat wil zeggen door middel van experimenten waarin afschuifsnelheid geen rol speelde. Maar afschuiving veroorzaakt een verandering in entropie en hier mee moet rekening gehouden worden wanneer de mogelijkheid van thermodynamische beperkingen van de conversie wordt bestudeerd.

De orde van grootte van de door afschuiving veroorzaakte verandering in entropie is met behulp van het *Maxwell-Oldroyd model* en het *halter model* geschat. De uitkomst hiervan is, dat bij normale waarden van de afschuifsnelheid de door afschuiving veroorzaakte verandering in entropie van dezelfde orde van grootte kan zijn als de entropie van de polymerisatiereactie. Dit zou dan leiden tot thermodynamische beperkingen van de conversie van het monomeer onder normale experimentele omstandigheden.

Deze conclusie wordt bevestigd door resultaten van een aantal oriënterende experimenten betreffende de conversie aan het eind van de polymerisatiereactie: deze conversie neemt af als de afschuifsnelheid waarmee de polymerisatie is uitgevoerd toeneemt.

Geconcludeerd kan worden dat dit proefschrift de bruikbaarheid van een reokinetische benadering in de studie van de kinetiek van bulk-vrije radicaalpolymerisatie bevestigt en kwalitatief informatie geeft die niet met traditionele methoden had kunnen worden verkregen. Tegelijkertijd biedt het zicht op een mogelijke oplossing voor het probleem van het Trommsdorff effect in industriële toepassingen, en daarmee voor beter ontworpen, beter gecontroleerde, meer milieuvriendelijke en meer winstgevende polymerisatieprocessen op industrieel niveau.

